

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-162428

(43)Date of publication of application : 20.06.1997

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 07-317938

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 06.12.1995

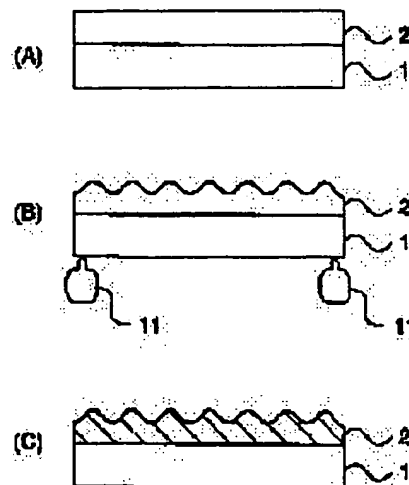
(72)Inventor : KURODA SHIGERU

(54) MANUFACTURE OF UNEVEN ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an uneven electrode where the pitch of unevenness is controlled, by fusing the metallic film on a substrate and giving vibration to the fused metallic film thereby generating stationary waves, and next, cooling it.

SOLUTION: A metallic film 2' consisting of Ag, Al, or the like 1 μ m thick is made on the substrate 1 consisting of glass or the like. The metallic film 2 is heated and fused by a heater. The fused metallic film 2' is vibrated by ultrasonic wave generators 11 and 11. Making the frequency of the ultrasonic wave generators 11 and 11 the same at this time will let the applied ultrasonic waves interfere with each other and generate stationary waves on the surface of the fused metallic film 2', and it will show periodic uneven form. An uneven electrode 2 which has uneven face with an equal size can be made by blowing nitrogen gas against the fused metallic film 2' so as to cool it.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2951250

[Date of registration] 09.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the concavo-convex electrode characterized by manufacturing the concavo-convex electrode by which concavo-convex spacing was controlled by being the manufacture approach of a concavo-convex electrode of manufacturing the concavo-convex electrode which consists of a metal membrane and has a concavo-convex front face on a substrate, giving an oscillation to this fused metal membrane, generating a standing wave while fusing said metal membrane on said substrate, and subsequently cooling.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of manufacturing the concavo-convex electrode by which concavo-convex spacing was controlled on the substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art] If it is in the photoelectromotive-force equipment which has the photo-electric-translation layer which consists of the amorphous semiconductor represented by amorphous silicon, by irregularity-izing the front face of the electrode arranged on an optical incidence [of the photo-electric-translation layer], or light transmission side, the optical confinement effectiveness within said photo-electric-translation layer is increased, and the technique of raising photoelectric conversion efficiency is known.

[0003] And in case the translucency electrode which consists of SnO₂, ITO, etc. as an optical incidence lateral electrode is formed on a substrate in irregularity-izing the front face of the electrode arranged on the optical incidence side of a photo-electric-translation layer, irregularity-izing a front face is performed by controlling the formation condition.

[0004] Moreover, in irregularity-izing the front face of the electrode arranged on a light transmission side, the approach indicated by JP,4-218977,A, for example is learned.

[0005] Drawing 3 is component structural drawing classified by process for explaining how irregularity-izing the front face of the electrode arranged on this light transmission side.

[0006] First, in the process of drawing 3 (A), it forms by using vacuum deposition or a spatter at 300 degrees C - 450 degrees C, and depositing 1st silver larer 2a in the growth rate of about 10A/second on the substrate 1 which consists of SUS, at the thickness within the limits of 250A - 800A.

[0007] thus, by making formation temperature into 300 degrees C - 450 degrees C, 1st silver larer 2a formed on the substrate is condensed locally, and as shown in this drawing, it has a concavo-convex front face -- half--- it becomes a layer [****].

[0008] Subsequently, in the process of this drawing (B), the 2nd silver larer 2b [****] which has uniform thickness substantially is formed on said 1st silver larer 2a by depositing on the thickness of 300A - 500A in the growth rate of about 10A/second by vacuum deposition or the spatter at the substrate temperature which is 100 degrees C - 260 degrees C which condensation does not produce.

[0009] And the concavo-convex electrode 2 with which the front face was irregularity-ized is formed with said 1st silver electrode layer 2a and 2nd silver electrode layer 2b.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it was difficult to form the concavo-convex electrode which has the concavo-convex field of uniform magnitude by ** et al. and the above-mentioned conventional approach as shown in drawing 3.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to solve this technical problem, while being the manufacture approach of a concavo-convex electrode of manufacturing the concavo-convex electrode which the manufacture approach of this invention irregularity electrode consists of a metal membrane on a substrate, and has a concavo-convex front face and fusing said metal membrane on said substrate, an oscillation is given to this fused metal membrane, and a standing wave is generated, and it is characterized by to manufacture the concavo-convex electrode by which concavo-convex spacing was controlled by subsequently cooling.

[0012]

[Embodiment of the Invention] As the 1st operation gestalt of this invention, the manufacture approach of this

invention irregularity electrode is explained with reference to drawing 1 .

[0013] Drawing 1 is an explanatory view for explaining the process which manufactures a concavo-convex electrode using this invention manufacture approach.

[0014] First, in the process of this drawing (A), metal membrane 2' which consists of Ag of 1 micrometer of thickness, aluminum, etc. with a spatter, vacuum deposition, etc. is formed on the substrate 1 which consists of glass, the ceramics, resin, or SUS.

[0015] Subsequently, in the process of this drawing (B), it heats at the heater which does not illustrate said metal membrane 2', and fuses. What is necessary is just to adjust the temperature of heating according to the ingredient of metal membrane 2'. For example, what is necessary is just to heat at about 1000 degrees C, since the silver melting point is 962 degrees C when Ag is used as an ingredient. Moreover, what is necessary is just the approach of heating to the temperature which metals, such as not only heater heating but alternating current magnetic field impression, fuse as the approach of heating.

[0016] And an oscillation is given to metal membrane 2' which carried out [above-mentioned] fusion with sonicators 11 and 11. If the frequency of sonicators 11 and 11 is made the same at this time, the impressed supersonic wave will interfere each other, a standing wave will occur on the fused front face of a metal membrane 2, and a periodic concavo-convex configuration will be presented.

[0017] The wavelength λ of this standing wave is expressed with several 1 when the frequency of the supersonic wave to impress is set to ν .

[0018]

[Equation 1]

$$\lambda = \frac{v}{\nu}$$

[0019] v is the acoustic velocity in the fused metal here. Generally, the acoustic velocity in molten metal is 103 - 104 m/s, and if it assumes that it is 103 m/s, it can generate the standing wave whose wavelength is about 1 micrometer by using the supersonic wave which has the frequency of 1GHz.

[0020] And in the process of this drawing (C), the concavo-convex electrode 2 which has the concavo-convex field of uniform magnitude with a wavelength of about 1 micrometer can be formed in the fused metal membrane which has a periodic concavo-convex configuration on a front face by cooling blasting this metal membrane 2' for nitrogen gas.

[0021] Since a standing wave is generated and it subsequently cools by giving an oscillation into molten metal in this invention as explained in full detail above, the concavo-convex electrode which has the concavo-convex field of uniform magnitude can be formed. Furthermore, since the wavelength of a standing wave is controllable to arbitration by adjusting the wavelength of the oscillation to impress, it can obtain the concavo-convex electrode by which concavo-convex spacing was controlled by arbitration.

[0022] In addition, in cooling fused metal membrane 2', liquids, such as water and alcohol, may be used instead of spraying nitrogen gas, and where a supersonic wave is impressed, stop annealing of the heating may be carried out.

[0023] Moreover, with the 1st operation gestalt mentioned above, as shown in drawing 1 (A) and (B), respectively, the separate process performed the formation process of metal membrane 2', and heating and a melting process, but in the condition of having heated impressing a supersonic wave to a substrate 1, even if it forms metal membrane 2' with a spatter or vacuum deposition, the same effectiveness is acquired.

[0024] Or instead of forming metal membrane 2' using a spatter or vacuum deposition, while considering as metal membrane 2', sprinkling two or more metal grains, and heating and fusing this on a substrate 1, a supersonic wave may be impressed, and a front face may be made to produce a standing wave.

[0025] Furthermore, if in impressing a supersonic wave a supersonic wave is impressed where the field lay length of a substrate 1 is fixed, a metal membrane 2' front face can be made to generate a standing wave by one set of an ultrasonic generating machine, and equipment cost can be reduced. This example is shown in drawing 2 . said -- drawing -- (- A -) -- a substrate -- one -- countering -- two -- a side -- heights -- one -- A -- one -- A -- having prepared -- an example -- it is -- said -- drawing -- (- B -) -- a substrate -- one -- countering -- two -- a side -- an outside -- a supersonic wave -- an echo -- ** -- a reflector -- one -- A -- ' -- one -- A -- ' -- having prepared -- an example -- it is .

[0026] Next, photoelectromotive-force equipment was manufactured using the concavo-convex electrode created with the above-mentioned operation gestalt.

[0027] Drawing 4 is cross-section component structural drawing of the photoelectromotive-force equipment using the concavo-convex electrode by this invention.

[0028] In this drawing, 1 is a substrate which consists of SUS which covered the front face by insulator layers, such as SiO2 and SiN, and 2 is a concavo-convex electrode by this invention, and it consists of Ag. 3 is a photo-electric-

... layer which consists of an amorphous semiconductor formed on this concavo-convex electrode, and potential formation of 3n of amorphous silicon layers of n mold of 200A of thickness, amorphous silicon layer of i mold of 4000A of thickness 3i, and the amorphous silicon carbide layer 3p of p mold of 100A of thickness is carried out, and it changes. Moreover, 4 is the translucency electrode 4 which consists of ITO of 700A of thickness formed on said photo-electric-translation layer 3, and 5 is the collector of the shape of a tandem type which consists of Ag formed on this translucency electrode 4.

[0029] In the photovoltaic cell of this structure, by setting to 2GHz and 1GHz the frequency of the supersonic wave impressed in the case of manufacture of the concavo-convex electrode 2, the magnitude of a concavo-convex field manufactured the photoelectromotive-force equipment used as about 0.5 micrometers and 1 micron, and compared the short-circuit current and photoelectric conversion efficiency. Moreover, instead of the concavo-convex electrode 2, the front face also produced the photoelectromotive-force equipment which used the flat electrode, and measured a short-circuit current and photoelectric conversion efficiency. The result is shown in a table 1.

[0030]

[A table 1]

表面の凹凸形状	短絡電流 (nA/cm ²)	光電変換効率 (%)
凹凸なし	14	8.8
凹凸間隔0.5μm	17	10.7
凹凸間隔1μm	16	10.1

[0031] The short-circuit current higher than the photovoltaic cell using an electrode with a flat front face was acquired, and, as a result, the photovoltaic cell by this invention was able to acquire high photoelectric conversion efficiency as shown in a table 1.

[0032]

[Effect of the Invention] As stated above, while being able to obtain a concavo-convex electrode with concavo-convex uniform spacing according to this invention manufacture approach, the concavo-convex spacing is controllable to arbitration.

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-162428

(43) 公開日 平成9年(1997)6月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/04			H 0 1 L 31/04	M F

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-317938

(22) 出願日 平成7年(1995)12月6日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 黒田 茂

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

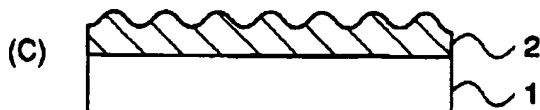
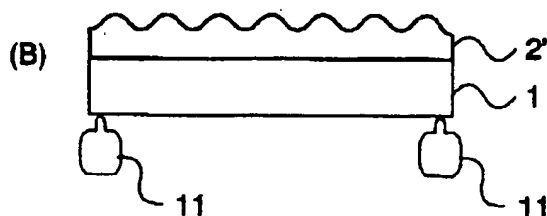
(74) 代理人 弁理士 岡田 敬

(54) 【発明の名称】 凹凸電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】凹凸間隔が均一に制御された凹凸電極の製造方法を提供する。

【解決手段】基板上に金属膜を形成し、この金属膜を溶融すると共にこの溶融金属に振動を与えて定在波を発生させ、次いで冷却することにより凹凸間隔が制御された凹凸電極を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、金属膜からなり凹凸表面を有する凹凸電極を製造する凹凸電極の製造方法であって、前記基板上の前記金属膜を溶融すると共にこの溶融した金属膜に振動を与えて定在波を発生させ、次いで冷却することにより凹凸間隔の制御された凹凸電極を製造することを特徴とする凹凸電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上に凹凸間隔の制御された凹凸電極を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】非晶質シリコンに代表される非晶質半導体から成る光電変換層を有する光起電力装置にあっては、その光電変換層の光入射側もしくは光透過側に配される電極の表面を凹凸化することにより前記光電変換層内での光閉じ込め効果を増大させ、光電変換効率を向上させる手法が知られている。

【0003】そして、光電変換層の光入射側に配される電極の表面を凹凸化するにあたっては、基板上に光入射側電極としての SnO_2 、ITO等からなる透光性電極を形成する際に、その形成条件を制御することにより表面を凹凸化することが行われている。

【0004】また、光透過側に配される電極の表面を凹凸化するにあたっては、例えば特開平4-218977号公報に開示された方法が知られている。

【0005】図3は、この光透過側に配される電極の表面を凹凸化する方法を説明するための工程別素子構造図である。

【0006】まず、図3(A)の工程において、SUSからなる基板1上に、第1銀層2aを、300℃～450℃で蒸着法またはスパッタ法を用いて約10Å/秒の成長速度で250Å～800Åの範囲内の厚さに堆積することにより形成する。

【0007】このように形成温度を300℃～450℃とすることにより、基板上に形成された第1銀層2aは局所的に凝集し、同図に示すように凹凸表面を有する半連続な層となる。

【0008】次いで、同図(B)の工程において、前記第1銀層2a上に、実質的に均一な厚さを有する連続な第2銀層2bを、凝集が生じない100℃～260℃の基板温度で、蒸着法あるいはスパッタ法によって約10Å/秒の成長速度で300Å～500Åの厚さに堆積することによって形成する。

【0009】そして、前記第1銀電極層2aと第2銀電極層2bとで、表面が凹凸化された凹凸電極2が形成される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】然し乍ら、上記従来の方法では、図3に示したように均一な大きさの凹凸面を

有する凹凸電極を形成することは困難であった。

【0011】

【課題を解決するための手段】斯かる課題を解決するために、本発明凹凸電極の製造方法は、基板上に、金属膜からなり凹凸表面を有する凹凸電極を製造する凹凸電極の製造方法であって、前記基板上の前記金属膜を溶融すると共にこの溶融した金属膜に振動を与えて定在波を発生させ、次いで冷却することにより凹凸間隔の制御された凹凸電極を製造することを特徴とする。

【0012】

【実施の形態】本発明の第1実施形態として、図1を参照して本発明凹凸電極の製造方法を説明する。

【0013】図1は、本発明製造方法を用いて凹凸電極を製造する工程を説明するための説明図である。

【0014】まず、同図(A)の工程において、ガラス、セラミックス、樹脂或いはSUS等からなる基板1上に、スパッタ法、蒸着法等により膜厚1μmのAg、Al等からなる金属膜2'を形成する。

【0015】次いで、同図(B)の工程において、前記金属膜2'を図示しないヒーターにより加熱し、溶融する。加熱の温度は金属膜2'の材料に応じて調整すればよい。例えば材料としてAgを用いた場合には、銀の融点が962℃であるので1000℃程度に加熱すればよい。また、加熱の方法としてはヒーター加熱に限らず、交流磁場印加等金属が溶融する温度まで加熱できる方法であれば良い。

【0016】そして、超音波発生装置11、11により上記溶融した金属膜2'に振動を与える。この時超音波発生装置11、11の周波数を同一にすると、印加された超音波が干渉し合い、溶融した金属膜2の表面に定在波が発生し、周期的な凹凸形状を呈する。

【0017】この定在波の波長λは、印加する超音波の周波数をνとすると、数1で表される。

【0018】

【数1】

$$\lambda = \frac{v}{\nu}$$

【0019】ここでvは溶融した金属中の音速である。一般に溶融金属中の音速は $10^3 \sim 10^4 \text{ m/s}$ であり、 10^3 m/s と仮定すると、1GHzの周波数を有する超音波を使用することにより波長が約1μmの定在波を発生できる。

【0020】そして、同図(C)の工程において、表面に周期的な凹凸形状を有する溶融した金属膜に、窒素ガスを吹き付け該金属膜2'を冷却することにより、波長約1μmの均一な大きさの凹凸面を有する凹凸電極2を形成することができる。

【0021】以上詳述したように、本発明では溶融金属中に振動を与えることにより定在波を発生させ、次いで

3

冷却するので、均一な大きさの凹凸面を有する凹凸電極を形成できる。さらに、定在波の波長は、印加する振動の波長を調整することにより任意に制御できるので、凹凸間隔が任意に制御された凹凸電極を得ることができる。

【0022】尚、熔融した金属膜2'を冷却するに当たっては、窒素ガスを吹き付ける代わりに水、アルコール等の液体を使用してもよいし、超音波を印加した状態で加熱を止め徐冷しても良い。

【0023】また、上述した第1実施形態では、金属膜2'の形成工程と、加熱・熔融工程とをそれぞれ図1(A)及び(B)に示すように別々の工程で行ったが、基板1に超音波を印加しながら加熱した状態で、スパッタ法或いは蒸着法等により金属膜2'を形成しても、同様の効果が得られる。

【0024】或いは、スパッタ法或いは蒸着法等を用いて金属膜2'を形成する代わりに、基板1上に複数の金属粒を散布し、これを加熱・熔融しながら金属膜2'とすると共に超音波を印加して、表面に定在波を生じさせても良い。

【0025】さらに、超音波を印加するにあたっては、基板1の面方向の長さを固定した状態で超音波を印加すると、1台の超音波発生機で金属膜2'表面に定在波を発生させることができ、装置コストを低減することができる。図2にこの例を示す。同図(A)は基板1の対向する2辺に凸部1A、1Aを設けた例であり、同図

(B)は、基板1の対向する2辺の外側に、超音波反射*

4

*用の反射体1A'、1A'を設けた例である。

【0026】次に、上述の実施形態で作成した凹凸電極を用いて光起電力装置を製造した。

【0027】図4は、本発明による凹凸電極を用いた光起電力装置の断面素子構造図である。

【0028】同図において、1は表面をSiO₂、SiN等の絶縁膜で覆ったSUSから成る基板であり、2は本発明による凹凸電極であり、Agからなる。3は該凹凸電極上に形成された非晶質半導体からなる光電変換層であり、膜厚200Åのn型の非晶質シリコン層3n、膜厚4000Åのi型の非晶質シリコン層3i及び膜厚100Åのp型の非晶質シリコンカーバイド層3pが順次形成されて成る。また4は、前記光電変換層3上に形成された膜厚700ÅのITOからなる透光性電極4であり、5は該透光性電極4上に形成されたAgから成る櫛形状の集電極である。

【0029】斯かる構造の光起電力素子において、凹凸電極2の製造の際に印加する超音波の周波数を2GHz及び1GHzとすることで、凹凸面の大きさが約0.5μm及び1ミクロンとなった光起電力装置を製造し、その短絡電流及び光電変換効率を比較した。また凹凸電極2の代わりに、表面が平坦な電極を用いた光起電力装置も作製し、短絡電流及び光電変換効率を測定した。その結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

表面の凹凸形状	短絡電流 (nA/cm ²)	光電変換効率 (%)
凹凸なし	1.4	8.8
凹凸間隔0.5μm	1.7	10.7
凹凸間隔1μm	1.6	10.1

【0031】表1に示す通り、本発明による光起電力素子は表面が平坦な電極を用いた光起電力素子よりも高い短絡電流が得られ、この結果高い光電変換効率を得ることができた。

【0032】

【発明の効果】以上述べたように、本発明製造方法によれば、凹凸間隔が均一な凹凸電極を得られると共に、その凹凸間隔を任意に制御することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明製造方法を用いた凹凸電極の製造工程を※

*説明するための工程別素子構造図である。

【図2】本発明に係わる超音波印加方法の、他の実施形態を表す説明図である。

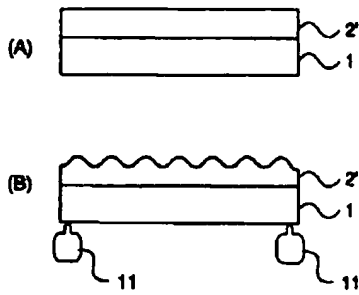
【図3】従来の凹凸電極の製造工程を説明するための工程別素子構造図である。

【図4】本発明による凹凸電極を用いた光起電力素子の素子構造図である。

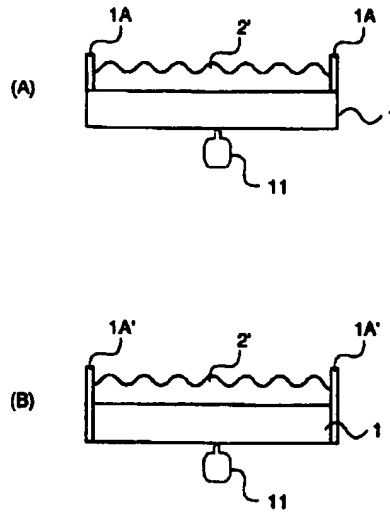
【符号の説明】

1…基板、2…凹凸電極

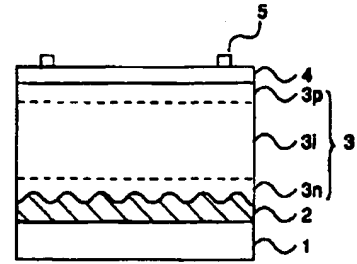
【図1】



【図2】



【図4】



【図3】

